

**ULTRA-MAGNETOSTRICTIVE MATERIAL**

Patent Number: JP2002069596  
 Publication date: 2002-03-08  
 Inventor(s): FUKAMICHI KAZUAKI; FUJITA MAYA; FUJIEDA TAKASHI; IJIMA YOSHIAKI;  
 YAMAZAKI KIMITAKE; TAKEDA HIDEKI  
 Applicant(s): FUKAMICHI KAZUAKI;; YKK CORP  
 Requested  
 Patent: JP2002069596  
 Application  
 Number: JP20000268192 20000905  
 Priority Number  
 (s):  
 IPC  
 Classification: C22C38/00; B81B3/00; H01L41/20  
 EC Classification:  
 Equivalents:

**Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an ultra-magnetostrictive material having isotropic magnetostriction as well as large magnetostriction exceeding the conventional magnetostrictive effect in the temperature range from the vicinity of room temperature to 100 deg.C.

**SOLUTION:** The ultra-magnetostrictive material has a chemical composition represented by the following general formulae: (1)  $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ax})_{13-\delta}\text{Dq}$ ; (2)  $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ax-yTM})_{13-\delta}\text{Dq}$ ; (3)  $\text{La}_{1-z}\text{REz}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ax})_{13-\delta}\text{Dq}$ ; (4)  $\text{La}_{1-z}\text{REz}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ax-yTM})_{13-\delta}\text{Dq}$ ; and (5)  $\text{La}(\text{Fe}_{1-a-b}\text{SiaCob})_{13}\text{Dq}$  (A is at least one element among Al, Si, Ga, Ge and Sn; D is at least either of hydrogen and nitrogen; TM is at least one element among transition elements other than Fe; RE is at least one element among rare earth elements other than La; and  $0.05 \leq x \leq 0.2$ ,  $-1 \leq \delta \leq 1$ ,  $0$

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-69596

(P 2 0 0 2 - 6 9 5 9 6 A)

(43) 公開日 平成14年3月8日 (2002.3.8)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C22C 38/00	303	C22C 38/00	303 Z
B81B 3/00		B81B 3/00	
H01L 41/20		H01L 41/20	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-268192 (P 2000-268192)

(22) 出願日 平成12年9月5日 (2000.9.5)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成12年3月29日～31日 社団法人日本金属学会開催の「社団法人日本金属学会2000年春期 (第126回) 大会」において文書をもって発表

(71) 出願人 593047312

深道 和明

宮城県仙台市太白区山田自由が丘33-26

(71) 出願人 000006828

ワイケイ株式会社

東京都千代田区神田和泉町1番地

(72) 発明者 深道 和明

宮城県仙台市太白区山田自由ヶ丘33-26

(72) 発明者 藤田 麻哉

宮城県仙台市太白区松が丘15-1

(74) 代理人 100078994

弁理士 小松 秀岳 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超磁歪材料

(57) 【要約】

【課題】 室温近傍から100℃の温度範囲で従来までの磁歪効果を越えるような大きな磁歪を有し、かつ等方的な磁歪を有する超磁歪材料を提供する。

【解決手段】 下記一般式で示される組成からなる超磁歪材料である。

(1)  $La(Fe_{1-x}A_x)_{13-y}D_z$ (2)  $La(Fe_{1-x}A_x, TM)_y)_{13-y}D_z$ (3)  $La_{1-x}RE_x(Fe_{1-y}A_y)_{13-y}D_z$ (4)  $La_{1-x}RE_x(Fe_{1-y}A_y, TM)_z)_{13-y}D_z$ (5)  $La(Fe_{1-x-y}Si_xCO_y)_{13}D_z$ 

(ただし、A: Al、Si、Ga、Ge、Snの少なくとも1種の元素、D: 水素、窒素のうち少なくとも1種の元素、TM: Feを除く遷移元素のうち少なくとも1種の元素、RE: Laを除く希土類元素のうち少なくとも1種の元素、 $0.05 \leq x \leq 0.2$ 、 $-1 \leq \delta \leq 1$ 、 $0 < q < 2$ 、 $0 < y < 0.1$ 、 $0 < z \leq 0.1$ 、 $0 \leq a \leq 0.16$ 、 $0 < b \leq 0.08$ )

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式： $La(Fe_{1-x}A_x)_{1-y}D_z$ 。(ただし、AはAl, Si, Ga, Ge, Snのうち少なくとも1種の元素、Dは水素、窒素のうち少なくとも1種の元素、x,  $\delta$ , qは原子比で $0.05 \leq x \leq 0.2$ 、 $-1 \leq \delta \leq 1$ 、 $0 < q < 2$ )で示される組成からなることを特徴とする超磁歪材料。

【請求項2】 一般式： $La(Fe_{1-x}A_{1-y}TM_z)_{1-y}D_z$ 。(ただし、AはAl, Si, Ga, Ge, Snのうち少なくとも1種の元素、TMはFeを除く遷移金属元素のうち少なくとも1種の元素、Dは水素、窒素のうち少なくとも1種の元素、x, y,  $\delta$ , qは原子比で $0.05 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 < y < 0.1$ 、 $-1 \leq \delta \leq 1$ 、 $0 < q < 2$ )で示される組成からなることを特徴とする超磁歪材料。

【請求項3】 一般式： $La_{1-x}RE_x(Fe_{1-y}A_y)_{1-y}D_z$ 。(ただし、AはAl, Si, Ga, Ge, Snのうち少なくとも1種の元素、REはLaを除く希土類元素のうち少なくとも1種の元素、Dは水素、窒素のうち少なくとも1種の元素、x, z,  $\delta$ , qは原子比で $0.05 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 < z \leq 0.1$ 、 $-1 \leq \delta \leq 1$ 、 $0 < q < 2$ )で示される組成からなることを特徴とする超磁歪材料。

【請求項4】 一般式： $La_{1-x}RE_x(Fe_{1-y}A_{1-z}TM_z)_{1-y}D_z$ 。(ただし、AはAl, Si, Ga, Ge, Snのうち少なくとも1種の元素、TMはFeを除く遷移金属元素のうち少なくとも1種の元素、REはLaを除く希土類元素のうち少なくとも1種の元素、Dは水素、窒素のうち少なくとも1種の元素、x, y, z,  $\delta$ , qは原子比で $0.05 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 < y < 0.1$ 、 $x > y$ 、 $0 < z \leq 0.1$ 、 $-1 \leq \delta \leq 1$ 、 $0 < q < 2$ )で示される組成からなることを特徴とする超磁歪材料。

【請求項5】 一般式： $La(Fe_{1-a}Si_bCO_c)_{1-b}D$ 。(ただし、Dは水素、窒素のうち少なくとも1種の元素、 $0.10 \leq a \leq 0.16$ 、 $0 < b \leq 0.08$ 、 $0 < q < 2$ )で示される組成からなることを特徴とする超磁歪材料。

【請求項6】 TMがCo, Ni, Cuのうちの少なくとも1種の元素である請求項2又は請求項4記載の超磁歪材料。

【請求項7】 REがY, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luのうちの少なくとも1種の元素である請求項3又は請求項4記載の超磁歪材料。

【請求項8】 10原子%以下で不可避的不純物を含む請求項1ないし7のいずれかに記載の超磁歪材料。

【請求項9】 体積率で90%以上が立方晶系の $NaZn_{11}$ 型金属間化合物である請求項1ないし8のいずれかに記載の超磁歪材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、磁歪が大きく、磁気-機械変位変換デバイス等に用いられる磁歪素子用として好適な超磁歪材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】磁性体に外部磁界を印加した際生じる歪である磁歪の応用として、磁歪フィルタ、磁歪センサ、超音波遅延線、磁歪振動子等がある。従来はNi基合金、Fe-Co合金、フェライト、ラーベス型金属間化合物(Tb, Dy, Sm)Fe<sub>2</sub>等が用いられている。

【0003】近年、計測工学の進歩及び精密機械分野の発展に伴い、ミクロンオーダーの微小変位制御に不可欠の変位駆動部の開発が必要とされている。この変位駆動部の駆動機構の一つとして、磁歪物質を用いた磁気-機械変換デバイスが有力である。しかしながら、従来の磁歪材料では変位の絶対量が十分でなく、ミクロンオーダーの精密変位制御駆動部材料としては絶対駆動変位量のみならず、精密制御の点からも満足し得るものではなかった。

【0004】通常、超磁歪材料と呼ばれているものは、 $ReFe_2$ であらわされるラーベス型金属間化合物のうち、 $TbFe_2$  ( $\lambda_s = 1753 \times 10^{-6}$ ) や  $SmFe_2$  ( $\lambda_s = -1560 \times 10^{-6}$ ) [Clark (1974): 超磁歪材料、日刊工業新聞社刊] があり、最も大きな飽和磁歪値を持っている。また、磁性の大きさだけをみれば、200K以下の低温においてDyやTbの単結晶で大きな磁歪 ( $\lambda_s \sim \pm 4000 \times 10^{-6}$ ) が得られている。これらのものを例示すれば表1のとおりである。

## 【0005】

## 【表1】

組成	温度 (K)	磁歪特性 ( $\Delta L/L$ )
TbFe <sub>2</sub> (結晶)	RT	1753
TbFe <sub>2</sub> (アモルファス)	RT	308
SmFe <sub>2</sub>	RT	-1560
Tb <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> (鑄造のまま)	RT	131
Tb <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	RT	-14
Tb (単結晶)	220	約2000
Dy (単結晶)	100	約3500
Ni	RT	-33
Co	RT	-52
Fe	RT	-9
60%Co40%Fe	RT	68
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	RT	-110

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従来の磁歪材料は、磁歪が大きくても液体窒素温度以下であったり、実際の磁歪が小さい問題や、磁歪が異方性であるために、印加磁界をかける方向が限定され、デバイスの構造に制約を受ける問題があり、これらを解決する高性能の磁歪材料が期待されている。

【0007】本発明はこのような問題点を考慮してなされたもので、室温近傍で従来までの磁歪効果を越えるような大きな磁歪を有し、かつ等方的な磁歪を有する超磁歪材料を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記各項よりなる。

(1) 一般式:  $La(Fe_{1-x}A_x)_{1-y}D_z$ 

(ただし、AはAl, Si, Ga, Ge, Snのうち少なくとも1種の元素、Dは水素、窒素のうち少なくとも1種の元素、x,  $\delta$ , qは原子比で  $0.05 \leq x \leq 0.2$ ,  $-1 \leq \delta \leq 1$ ,  $0 < q < 2$ ) で示される組成からなることを特徴とする超磁歪材料。

(4) 一般式:  $La_{1-x}RE_y(Fe_{1-x}A_x)_{1-y}D_z$ 

(ただし、AはAl, Si, Ga, Ge, Snのうち少なくとも1種の元素、TMはFeを除く遷移金属元素のうち少なくとも1種の元素、REはLaを除く希土類元素のうち少なくとも1種の元素、Dは水素、窒素のうち少なくとも1種の元素、x, y, z,  $\delta$ , qは原子比で  $0.05 \leq x \leq 0.2$ ,  $0 < y < 0.1$ ,  $x > y$ ,  $0 < z \leq 0.1$ ,  $-1 \leq \delta \leq 1$ ,  $0 < q < 2$ ) で示される組成からなることを特徴とする超磁歪材料。

【0012】

(5) 一般式:  $La(Fe_{1-x}Si_xCO_3)_{1-y}D_z$ 

20 【0009】

(2) 一般式:  $La(Fe_{1-x}A_x)_{1-y}D_z$ 

(ただし、AはAl, Si, Ga, Ge, Snのうち少なくとも1種の元素、TMはFeを除く遷移金属元素のうち少なくとも1種の元素、Dは水素、窒素のうち少なくとも1種の元素、x, y,  $\delta$ , qは原子比で  $0.05 \leq x \leq 0.2$ ,  $0 < y < 0.1$ ,  $-1 \leq \delta \leq 1$ ,  $0 < q < 2$ ) で示される組成からなることを特徴とする超磁歪材料。

【0010】

30 (3) 一般式:  $La_{1-x}RE_y(Fe_{1-x}A_x)_{1-y}D_z$ 

(ただし、AはAl, Si, Ga, Ge, Snのうち少なくとも1種の元素、REはLaを除く希土類元素のうち少なくとも1種の元素、Dは水素、窒素のうち少なくとも1種の元素、x, z,  $\delta$ , qは原子比で  $0.05 \leq x \leq 0.2$ ,  $0 < z \leq 0.1$ ,  $-1 \leq \delta \leq 1$ ,  $0 < q < 2$ ) で示される組成からなることを特徴とする超磁歪材料。

【0011】

(ただし、Dは水素、窒素のうち少なくとも1種の元素、 $0.10 \leq a \leq 0.16$ ,  $0 < b \leq 0.08$ ,  $0 < q < 2$ ) で示される組成からなることを特徴とする超磁歪材料。

【0013】(6) TMがCo, Ni, Cuのうちの少なくとも1種の元素である前記(2)又は(4)記載の超磁歪材料。

【0014】(7) REがY, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luのうちの少なくとも1種の元素である前

50

記(3)又は(4)記載の超磁歪材料。

【0015】(8)10原子%以下で不可避免の不純物を含む前記(1)ないし(7)のいずれかに記載の超磁歪材料。

【0016】(9)体積率で90%以上が立方晶系の $\text{NaZn}_{11}$ 型金属間化合物である前記(1)ないし(8)のいずれかに記載の超磁歪材料。

【0017】本発明材料の基となる $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{A}_x)_{11}$ に関して、 $\text{La}$ は20面体を構成する $\text{Fe}_{1-x}\text{A}_x$ によりBCC的に取り込まれており、 $\text{A}=\text{Si}$ とした場合、 $\text{Si}$ 量( $x$ )を変えることで磁気転移温度 $T_c$ (キュリー温度)、 $T_N$ (ネール温度)及び磁化 $M_s$ が変化することは知られている[K. H. J. Buschow等、Journal of Magnetism and Magnetic Materials 36(1983)190-296]。

【0018】本発明者らはこの材料について詳細な検討を進めた結果、 $\text{Fe}$ の置換元素である $\text{A}$ の元素を $\text{Si}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Zn}$ の少なくとも1種とし、その $x$ の量を変化させることで、 $x$ が小さい組成で、低温ではあるが、反強磁性から強磁性へのメタ磁性転移を起こすことを見出し、さらにはメタ磁性転移により飽和磁歪( $\lambda_s$ )が $5000 \times 10^{-6}$ を越えるものが得られることが判った。ここでメタ磁性転移とは、反強磁性もしくは常磁性状態に磁界を印加することで、強磁性体に変化する現象である。

【0019】この材料は、従来の $\text{TbFe}_2$ などラーベス型磁歪材料が磁界方向に対し磁歪の大きさが平行と直角では伸縮が逆(符号が逆)と異方的であるのに対し、 $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{A}_x)_{11}$ は磁界を印加することで全ての方向に対して伸びる。言い換えれば磁界をかけることで体積が増えることとなり、従来の巨大磁歪材料とは全く異なる磁歪効果を示す。この材料の組成、 $\text{Fe}$ の置換元素である $\text{A}$ の元素および $\text{Co}$ の置換量、 $\text{La}$ の置換元素である希土類元素の置換量を検討した結果、室温近傍で大きな磁歪を示す材料を得ることが可能となった[特開2000-54086]。しかしながら、磁歪を室温近傍で発現させるためには、組成を厳密に制御し、また材料作製方法、調製方法にも細心の注意を要する。

【0020】本発明者等は室温以上で超磁歪効果を容易に発現させるために、材料の結晶構造に着目し、構造制御することを試みた。 $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{11}$ に圧力を加えることで $T_c$ は低下する。また、 $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{11}$ では $\text{Si}$ 量が増加するに従い磁気転移温度は上昇する[特開2000-54086]。

【0021】これは、図1で示すような20面体を構成する $\text{Fe}_{1-x}\text{A}_x$ 中の $\text{Fe}$ が $\text{Si}$ に置き換わることで平均的な $\text{Fe}-\text{Fe}$ 間距離が広がり $T_c$ が上昇する。また逆に、 $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{11}$ に圧力を加えることで $T_c$ が低下することも分かっている。

【0022】このような背景から、本発明者等は本材料に対し侵入型の元素を添加し、結晶構造を変えることなく $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{11}$ の $\text{Fe}-\text{Fe}$ 間相互作用の制御、言い換えれば磁気転移温度の制御を行った。

【0023】図2は、 $\text{La}(\text{Fe}_{0.98}\text{Si}_{0.02})_{11}$ の磁化 $M$ および歪み $\Delta L/L$ の温度依存性および磁界依存性を示した図である。 $\text{La}(\text{Fe}_{0.98}\text{Si}_{0.02})_{11}$ は温度を上げていくと、 $T_c=195\text{K}$ で磁化が減少し、強磁性体から常磁性体に変化し、同時に歪み $\Delta L/L$ も $T_c=195\text{K}$ で減少する。また、 $T_c=195\text{K}$ 近傍の200Kでの磁化は常磁性体であるが磁界を印加することで強磁性体に変化するメタ磁性転移を示し、それに伴い歪み $\Delta L/L$ は増加する。このように、 $\text{La}(\text{Fe}_{0.98}\text{Si}_{0.02})_{11}$ の歪み $\Delta L/L$ は磁化 $M$ とよい相関を示す。 $T_c$ 直下の常磁性の $\text{La}(\text{Fe}_{0.98}\text{Si}_{0.02})_{11}$ に磁界をかけることで、常磁性体から強磁性体に相変化(メタ磁性転移)し、格子定数の増加、体積増加が生じることが本材料の磁歪効果である。このように本材料は磁界を印加させることで大きな体積変化を生じさせるだけでなく、 $T_c$ 近傍での温度変化によっても大きな体積変化を生じることが特徴である。

【0024】 $\text{La}(\text{Fe}_{0.98}\text{Si}_{0.02})_{11}$ に水素を吸蔵させた場合の、X線回折図を図3に示す。一番下に示すのは $\text{NaZn}_{11}$ 型のX線回折線であるが、 $\text{La}(\text{Fe}_{0.98}\text{Si}_{0.02})_{11}$ および $\text{La}(\text{Fe}_{0.98}\text{Si}_{0.02})_{11}\text{H}_{1.1}$ はいずれも $\text{NaZn}_{11}$ 型を示し、水素を吸蔵することで各回折線は低角側にずれており、全体的に格子定数が大きくなっていることが分かる。この材料の熱膨張測定を行った結果を図4に示す。熱膨張 $\Delta L/L$ は温度を上昇させると $T_c$ で大きな低下を示し、 $\text{La}(\text{Fe}_{0.98}\text{Si}_{0.02})_{11}$ の $T_c$ が190Kであるのに対し、 $\text{La}(\text{Fe}_{0.98}\text{Si}_{0.02})_{11}\text{H}_{1.1}$ は $T_c=333\text{K}$ と室温(300K)を大きく越える。従って、図4で示したような $T_c$ 近傍での大きな磁歪効果は、 $\text{La}(\text{Fe}_{0.98}\text{Si}_{0.02})_{11}\text{H}_{1.1}$ の場合、50℃(333K)で大きな磁歪効果を示すことがいえる。さらに図5に示すように $T_c$ は水素吸蔵量を少なくすることで低下することができるため $T_c$ 以下の任意の温度で大きな磁歪効果を示すことができる。このとき水素は図1の $\text{NaZn}_{11}$ 単位胞中の $\text{Fe}^1-\text{Fe}^1$ の中間に配位している。

【0025】図6は $\text{La}(\text{Fe}_{0.98}\text{Si}_{0.02})_{11}\text{H}_x$ の水素吸蔵量を変えた時の、磁気転移温度(キュリー温度)と室温での格子定数を示す。水素量を変えることで、 $T_c$ は190K(-83℃)から340K(67℃)まで大きく変化させることが可能である。このときの水素吸蔵量の増加によって室温の格子定数は増加し、それに伴ってキュリー温度 $T_c$ が上昇する。 $T_c$ が室温を超えると $\text{La}(\text{Fe}_{0.98}\text{Si}_{0.02})_{11}\text{H}_x$ は室温で強磁性体から常磁性体へ変わるため、格子定数は不連続に増加する。

【0026】図7は、 $\text{La}(\text{Fe}_{0.98}\text{Si}_{0.02})_{11}\text{H}_{1.1}$  ( $T_c=333\text{K}$ )の各温度(330、336、338、342K)における磁化曲線で、 $T_c$ 直上以上では常磁性で磁化はないが、磁界を印加すると磁化があらわれ、大きな磁歪が生じる。 $T_c$ から高くなるに従い、磁歪効果を生じさせるためには高磁界が必要になり、大きな磁歪を高感度を生じさせるには本材料を( $T_c-5$ )Kから( $T_c+10$ )Kの範囲で使用するのが望ましい。好ましくは $T_c \pm 5\text{K}$ で使用するのがよい。

【0027】本発明では、Feの置換元素であるAの元素はSi、Al、Ga、Ge、Znの少なくとも1種であり、FeとAの比は、Aの比が増加するに従い、磁気転移温度は上昇し、飽和磁化は小さくなる。 $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{A}_x)_{11}$ では、総じてxが0.05未満であると $\text{NaZn}_{11}$ 型の結晶構造を維持することができず、磁歪を発現するメタ磁性転移がなくなる。一方、xが0.3を越えると強磁性状態が安定となり、同様に磁歪を発現するメタ磁性転移は認められなくなる。そこで、本発明では好適な範囲として $0.05 \leq x \leq 0.2$ とした。請求項2などにおけるTM(Co、Ni、Cu)の量が変わることで磁性を担うFeの3d電子の数が変わり、磁気転移温度 $T_c$ および磁化(Ms)の強さを変える効果がある。このときのyの組成は $0 \leq y < 0.1$ の範囲で変えることが好適で、yが0.1以上となるとFeの磁性そのものに影響を及ぼすために磁歪を発現するメタ磁性転移が生じなくなり不適である。特にTMがCoの場合、置換元素Coの組成が変わることで磁性を担うFeの3d電子の数が変わり、磁気転移温度 $T_c$ 、 $T_N$ および磁化の強さを変える効果がある。このときCoの組成

(y)は、 $0 < y \leq 0.08$ の範囲で変えることが好適で、yが0.08を越えると、Feの磁性そのものに影響を及ぼすために磁歪を発現するメタ磁性転移が生じなくなり不適である。好ましくはCoの組成は $0.04 \leq y \leq 0.06$ が磁気転移温度 $T_c$ を上昇させ、室温近傍での磁歪効果を得ることで効果的である。

【0028】また請求項3、4においてLaの一部を他の希土類元素(Nd、Gdなど)で置換することで飽和磁界を小さくする効果がある。置換量(z)の上限は0.1である。zが0.1を越えると $\text{NaZn}_{11}$ 型の化合物構造をとるよりも $\text{RE}_2\text{Fe}_{17}$ が安定となり、 $\text{NaZn}_{11}$ 構造によるメタ磁性転移が生じなくなり、結果として巨大磁歪が得られない。

【0029】また請求項1、2、3、4、5において、(H、N)を $\text{NaZn}_{11}$ 型の化合物構造中に侵入させることでFe-Fe合金の相互作用を変化させ、磁気転移温度を上昇させる効果がある。このとき水素量が $q \geq 2$ となると $\text{NaZn}_{11}$ 型の結晶構造を維持することができず、磁歪を発現するメタ磁性転移がなくなる。一方、窒素量は $q > 1.6$ 以上で $\text{NaZn}_{11}$ 型の結晶構造を維持することができず、磁歪を発現するメタ磁性転移がなくなる。結果として巨大磁歪が得られない。また、本発明では10原子%の不可避的不純物を含んでも差し支えない。

【0030】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例について述べる。表2に示した組成の材料をアーク溶解にて作製した後、真空中、1050℃で168時間熱処理した試料をダイヤモンドカッターで切り出した。磁化特性、熱磁特性はSQUID(カンタムデザイン社製)を用い、磁歪は超電導磁石中、4.2Kから373Kまで静電容量法を用いて測定した。磁化、熱磁測定用試料及び磁歪測定用試料の形状は2mm×2mm×2mmに切り出して用いた。

【0031】その結果、表2に示すような組成において室温近傍から100℃の温度範囲で、この場合(250K-400K)でメタ磁性転移温度を持つ、言い換えれば非常に大きな磁歪特性を示す。

【0032】

【表2】

試料組成	T <sub>c</sub> (K) ((°C))	飽和磁界 (T)	磁歪特性 ( $\times 10^{-6}$ )
La (Fe <sub>0.88</sub> Si <sub>0.12</sub> ) <sub>13</sub> H <sub>0.7</sub>	250 (-23)	10	5000
La (Fe <sub>0.88</sub> Si <sub>0.12</sub> ) <sub>13</sub> H <sub>1.0</sub>	280 (8)	10	5000
La (Fe <sub>0.88</sub> Si <sub>0.12</sub> ) <sub>13</sub> H <sub>1.6</sub>	333 (60)	10	5000
La (Fe <sub>0.88</sub> Si <sub>0.12</sub> ) <sub>13</sub> H <sub>2.0</sub>	370 (97)	10	5000
La (Fe <sub>0.88</sub> Si <sub>0.12</sub> ) <sub>13</sub> N <sub>1.0</sub>	300 (27)	10	5000
La (Fe <sub>0.88</sub> Si <sub>0.12</sub> ) <sub>13</sub> N <sub>1.2</sub>	320 (47)	10	5000
La (Fe <sub>0.84</sub> Co <sub>0.04</sub> Si <sub>0.12</sub> ) <sub>13</sub> H <sub>1.6</sub>	330 (57)	10	4500
La (Fe <sub>0.82</sub> Co <sub>0.06</sub> Si <sub>0.12</sub> ) <sub>13</sub> H <sub>1.6</sub>	470 (97)	10	4500
La <sub>0.9</sub> Nd <sub>0.1</sub> (Fe <sub>0.88</sub> Si <sub>0.12</sub> ) <sub>13</sub> H <sub>1.6</sub>	333 (60)	7	5000
La <sub>0.9</sub> Gd <sub>0.1</sub> (Fe <sub>0.88</sub> Si <sub>0.12</sub> ) <sub>13</sub> H <sub>1.6</sub>	333 (60)	8	5000
La (Fe <sub>0.875</sub> Al <sub>0.125</sub> ) <sub>13</sub> H <sub>1.6</sub>	300 (27)	10	2500
La (Fe <sub>0.84</sub> Ni <sub>0.04</sub> Si <sub>0.12</sub> ) <sub>13</sub> H <sub>1.6</sub>	315 (42)	10	2000
La (Fe <sub>0.88</sub> Si <sub>0.12</sub> ) <sub>13</sub> (参考例)	195 (-78)	10	5000

【0033】

【発明の効果】以上説明したとおり本発明の超磁歪材料は従来の磁歪材料の特性に比べて、等方的できわめて大きな磁歪特性を室温以上で有する。これにより $\mu\text{m}$ オーダーの微小変位制御駆動部、強力音波発生用振動子、センサ等の構成材料として極めて優れた特性を有するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】NaZn<sub>13</sub>型結晶構造La(FeAl, Si)<sub>13</sub>を示す。

【図2】La(Fe<sub>0.88</sub>Si<sub>0.12</sub>)<sub>13</sub>の磁化Mと歪み量 $\Delta L/L$ の温度依存性および磁界依存性を示すグラフである。

【図3】La(Fe<sub>0.88</sub>Si<sub>0.12</sub>)<sub>13</sub>H<sub>q</sub>(q=0, 0.1, 0.6)のX線回折図を示す。

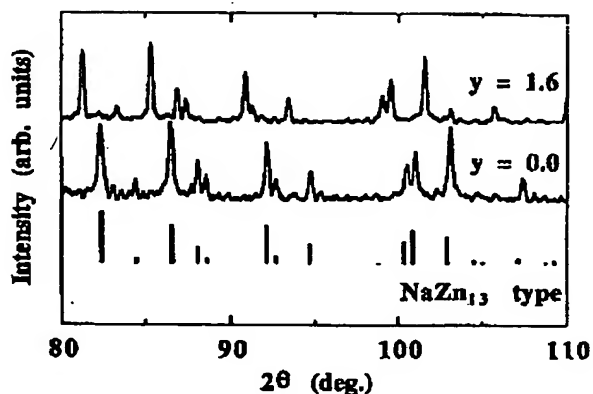
【図4】La(Fe<sub>0.88</sub>Si<sub>0.12</sub>)<sub>13</sub>H<sub>q</sub>(q=0, 0.1, 0.6)の歪み $\Delta L/L$ の温度依存性を示すグラフである。

【図5】La(Fe<sub>0.88</sub>Si<sub>0.12</sub>)<sub>13</sub>H<sub>1.6</sub>の水素を放出した場合のT<sub>c</sub>の変化を示すグラフである。

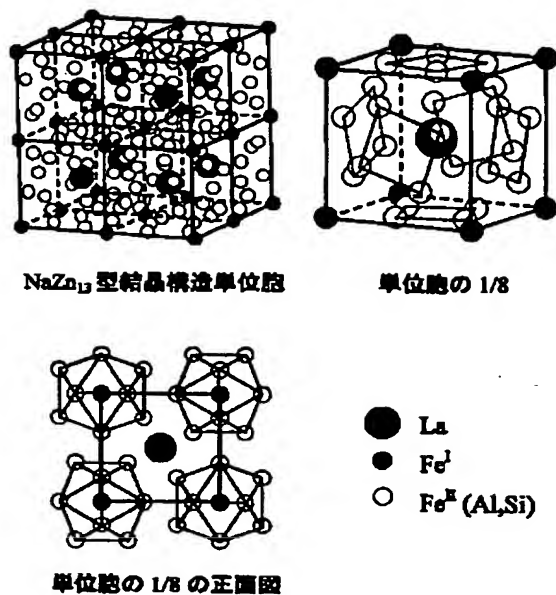
【図6】La(Fe<sub>0.88</sub>Si<sub>0.12</sub>)<sub>13</sub>H<sub>q</sub>のキュリー温度(T<sub>c</sub>)と室温での格子定数を示す。

30 【図7】La(Fe<sub>0.88</sub>Si<sub>0.12</sub>)<sub>13</sub>H<sub>1.6</sub>(T<sub>c</sub>=333 K)の各温度(330、336、338、342 K)における磁化曲線を示す。

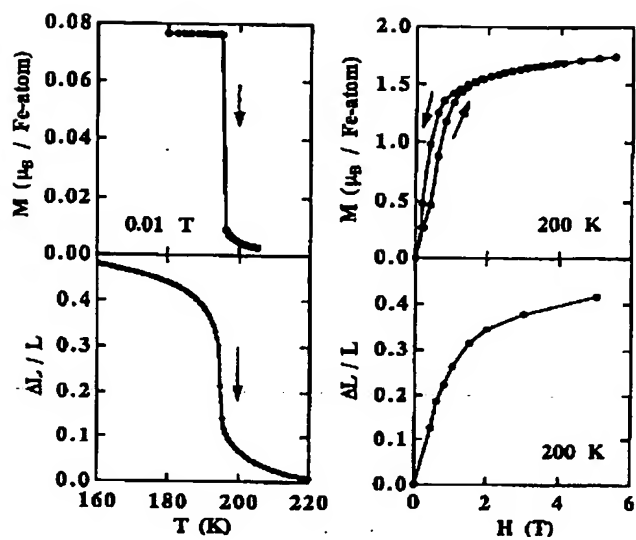
【図3】



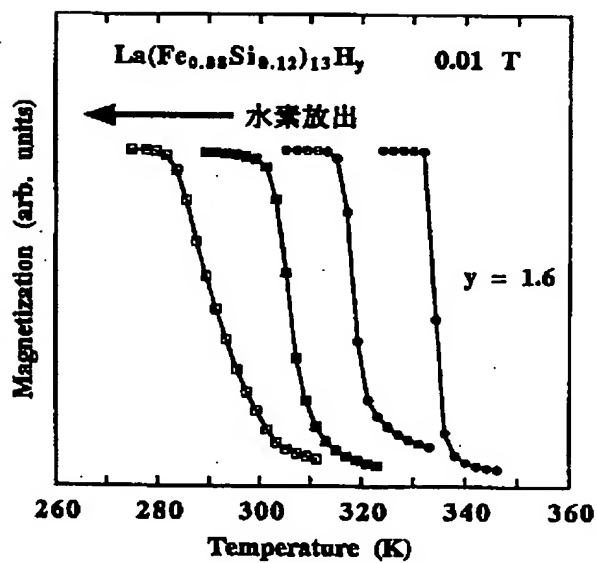
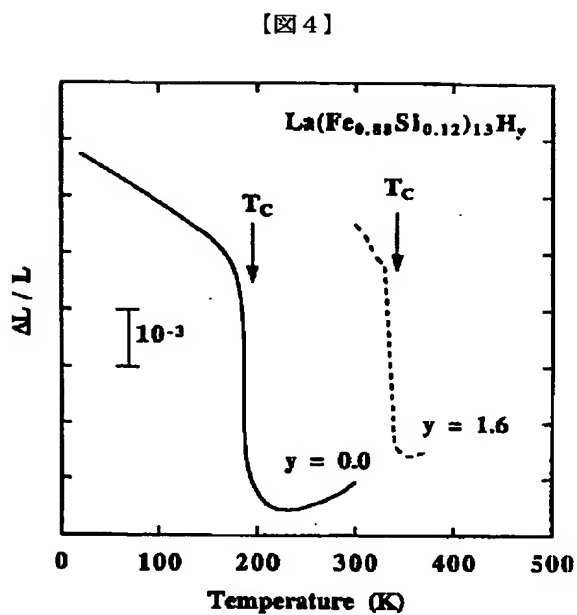
【図1】



【図2】

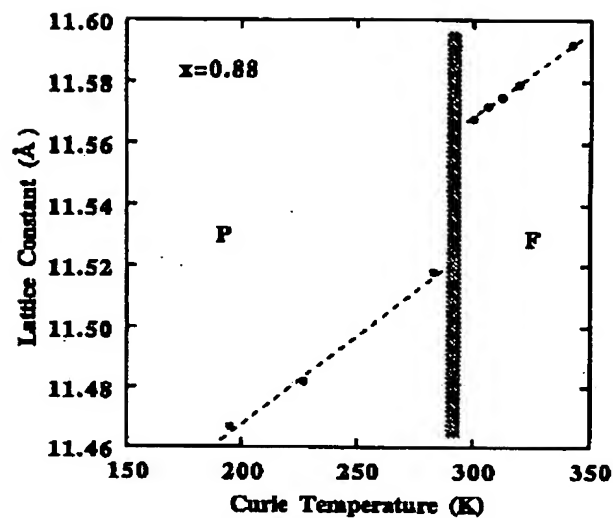


【図5】

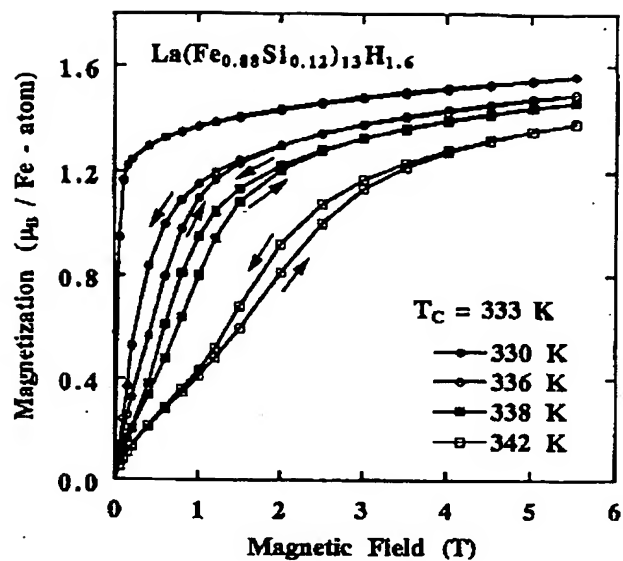




【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 藤枝 俊  
宮城県仙台市太白区青山二丁目4-2  
(72)発明者 飯島 嘉明  
宮城県仙台市泉区加茂一丁目37-2

(72)発明者 山崎 仁丈  
宮城県仙台市太白区八木山本町1-5-15  
(72)発明者 竹田 英樹  
宮城県仙台市泉区泉中央3-38-5

BEST AVAILABLE COPY